

AN: PAT 1995-171929
TI: Coating compsn. with good corrosion and oxidn. resistance
comprises an alloy of nickel®, chromium®, aluminium®, yttrium,
platinum® and hafnium mixed with an oxide dispersion
PN: EP652299-A1
PD: 10.05.1995
AB: A coating compsn. consists of an alloy of formula
RCrAlR'R'' where R = Fe, Co, Ni; R' = Y, Hf; R'' = Ta, Pt, Re;
and the alloy is mixed with an oxide dispersion.;
PA: (PRAX-) PRAXAIR INC; (PRAX-) PRAXAIR ST TECHNOLOGY INC;
(RORO) ROLLS ROYCE PLC; (RORO) ROLLS-ROYCE PLC;
IN: BETTRIDGE D F; TAYLOR T A; TUCKER R C;
FA: EP652299-A1 10.05.1995; CN1055512-C 16.08.2000;
CA2135233-A 09.05.1995; US5455119-A 03.10.1995;
JP07252674-A 03.10.1995; EP652299-B1 27.12.1996;
DE69401260-E 06.02.1997; BR9404361-A 04.07.1995;
CN1105396-A 19.07.1995; SG43908-A1 14.11.1997;
CA2135233-C 14.07.1998; JP2920076-B2 19.07.1999;
MX193096-B 24.08.1999; KR227237-B1 01.11.1999;
CO: AT; BR; CA; CH; CN; DE; EP; FR; GB; IT; JP; KR; LI; MX; SE;
SG; US;
DR: AT; CH; DE; FR; GB; IT; LI; SE;
IC: B32B-015/04; C09D-005/46; C22C-019/00; C22C-019/05;
C22C-030/00; C22C-032/00; C23C-004/006; C23C-004/018;
C23C-004/04; C23C-004/06; C23C-004/18; C23C-014/16;
C23C-016/30; C23C-030/00; C23C-030/100;
MC: M13-C; M14-K;
DC: M13; M14; P73;
PR: US0148460 08.11.1993;
FP: 09.05.1995
UP: 01.11.2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑯ EP 0 652 299 B1

⑯ DE 694 01 260 T2

⑯ Int. Cl. 6:
C 23 C 4/06
C 23 C 30/00
C 23 C 4/18

DE 694 01 260 T2

⑯ Deutsches Aktenzeichen: 694 01 260.2
 ⑯ Europäisches Aktenzeichen: 94 308 035.8
 ⑯ Europäischer Anmeldetag: 1. 11. 94
 ⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 10. 5. 95
 ⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 27. 12. 96
 ⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 30. 4. 97

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

08.11.93 US 148460

⑯ Patentinhaber:

Rolls-Royce plc, London, GB; Praxair Inc., Danbury, Conn., US

⑯ Vertreter:

G. Koch und Kollegen, 80339 München

⑯ Benannte Vertragstaaten:

AT, CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

⑯ Erfinder:

Bettridge, David Frederick, Chaddesden, Derby DE21 6LR, GB; Taylor, Thomas Alan, Indianapolis, Indiana, US; Tucker, Robert Clark, Jr., Brownsbury, Indiana 46112, US

⑯ Beschichtungszusammensetzung mit gutem Korrosions- und Oxydationsschutz

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 01 260 T2

Beschreibung:

5

Technisches Gebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf eine verbesserte Klasse von Überzügen, die geeignet sind für den Betrieb in einer 10 oxidierenden Umgebung bei hohen Temperaturen, wobei die Überzüge aus einer Legierung bestehen, beispielsweise aus NiCrAlYTa oder NiCrAlYPt, die vorzugsweise mit einer Oxiddispersion gemischt sind, beispielsweise mit Aluminium-oxid oder Kombinationen hiervon.

15

Hintergrund der Erfindung

Es gibt zahlreiche gute gegenüber Oxidation und Korrosion 20 widerstandsfähige Überzüge, die in der Industrie für verschiedene Anwendungen benutzt werden und die auch unter verschiedenen Umgebungsbedingungen Anwendung finden. Gegenstände, die aus Superlegierungen auf Eisenbasis, Kobaltbasis oder Nickelbasis zusammengesetzt sind, wurden 25 zur Benutzung beispielsweise für Anwendungen im Luftfahrtbereich entwickelt, und sie werden als Laufschaufeln, Leitschaufeln, Abdichtungen und andere Bauteile benutzt, die bei Gasturbinentriebwerken Anwendung finden. Bei diesen Anwendungen ist es wichtig, daß die Gegenstände einen 30 ausreichenden Schutz gegen eine unzweckmäßige Oxidation und Sulphidation gewährleisten, da eine solche Korrosion die Lebensdauer des Gegenstandes stark beeinträchtigen kann, was zu einer verminderten Lebensdauer und möglicherweise zu Sicherheitsproblemen führen kann. Obgleich zahlreiche 35 Superlegierungen ein hohes Maß an Korrosionswiderstand aufweisen, fällt dieser Widerstand ab, wenn diese Superlegierungen in einer Umgebung mit sehr hoher Temperatur arbeiten oder solchen Temperaturen ausgesetzt werden.

Um die ausnutzbare Lebensdauer von Bauteilen zu erhöhen, die aus Legierungen und Superlegierungen hergestellt sind, wurden die verschiedensten Überzüge entwickelt. Ursprünglich wurden Überzüge aus Aluminid benutzt, um eine äußere Schicht mit einem Korrosionswiderstand zu erzeugen, aber eine solche Schicht war anfällig für Risse, wenn sie mechanisch oder thermisch eingeführten Beanspruchungen ausgesetzt wurde. Eine weitere Klasse von entwickelten Überzügen sind die $MCrAlY$ -Überzugslegierungen, wobei M ein Übergangsmetallelement, beispielsweise Eisen, Kobalt oder Nickel, ist. Diese Überzüge haben sich als wirksamer erwiesen als Aluminid-Überzüge im Hinblick auf eine Verlängerung der nützlichen Lebensdauer der Legierungsbestandteile unter hohen Umgebungstemperaturen.

Moderne Gasturbinentriebwerke arbeiten in einer Umgebung mit hohen Temperaturen, die $1093,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2000\text{ }^{\circ}\text{F}$) überschreiten, und in dieser Umgebung werden die heißen Gase über Turbinenschaufelstufen expandiert. Diese Turbinenschaufeln bestehen im typischen Fall aus Legierungen auf Nickelbasis, die im Hinblick auf eine ausgezeichnete Dauertestigkeit bei Hochtemperaturen und im Hinblick auf einen thermischen Dauerbeanspruchungswiderstand ausgewählt wurden. Im allgemeinen werden Oxidationswiderstand und Korrosionswiderstand bei hohen Temperaturen bei der Ausbildung der Schaufellegierung aufgeopfert, um optimierte mechanische Eigenschaften zu erhalten. Aus diesem Grunde wird die Schaufel mit einer dünnen Schicht aus einem Material überzogen, welches so ausgebildet ist, daß es nur einen hohen Widerstand gegenüber Oxidation oder Heißkorrosion hat, wobei der Überzug jedoch nur wenig in bezug auf die mechanischen Eigenschaften beitragen kann. Dieser dünne Überzug, der im typischen Fall $76,2$ bis $203,2\text{ }\mu\text{m}$ (3 bis 8 mils) dick ist, wird allgemein durch Plasmaspritzen unter einem Argonschirm hergestellt, wobei das Plasmaspritzen in einer Vakuumkammer stattfindet, oder der Überzug wird durch physikalische Dampfablagerungsverfahren hergestellt.

Auf dem Gebiet der Gasturbinentriebwerke strebt der Konstrukteur kontinuierlich eine Erhöhung der Arbeitstemperatur des Triebwerks an, um den Wirkungsgrad zu erhöhen.

5 Die höheren Temperaturen ihrerseits bewirken eine Verminderung der Lebensdauer der gegenwärtig benutzten Überzüge bei Turbinenlaufschaufeln und Turbinenleitschaufeln. Die Bauteile eines Gasturbinentriebwerks können außerdem einer Korrosion unter hohen Temperaturen unterworfen sein.

10 Dies kann geschehen, wenn Salz in das Triebwerk über die Einlaßluft eingesaugt wird, oder wenn der Brennstoff auch nur geringe Schwefelkonzentrationen aufweist, oder wenn beides der Fall ist. Schaufeln ohne Überzug, oder sogar die Überzüge auf den Schaufeln können sehr schnell durch

15 Korrosion bei hohen Temperaturen angegriffen werden, wenn der Schwefel und das Salz flüssige Bestandteile auf der Oberfläche bilden können, die in der Lage sind, die ansonsten schützenden Oxide auf dem Substrat zu lösen. Dieser Heißkorrosionsmechanismus ist besonders aggressiv, wenn die

20 Schaufeltemperatur zwischen die Temperaturen fällt, wo die komplexen Salz-Sulphat-Verbindungen schmelzen, und jene Temperaturen, wo die Verbindungen verdampfen. Im Zwischen-temperaturbereich kann ein flüssiger Film des korrodierenden Mittels auf der Oberfläche des Substrats existieren,

25 und dies ist außerordentlich schädlich. Selbst bei Triebwerken, die gewöhnlich unter hohen Temperaturen über der Verdampfungstemperatur derartiger flüssiger Korrosionsmittel arbeiten, kann eine Bedingung auftreten, wo die Bauteile in einem Bereich niedrigerer Temperaturen arbeiten, beispielsweise bei einem Betrieb mit verminderter

30 Leistung oder im Leerlauf in der Wartestellung für den Start eines Flugzeugs. Wenn die korrodierenden Mittel in der Luft oder im Brennstoff vorhanden sind, können sie die Angriffsrate während jener Perioden verkürzen.

35

Im Betrieb wird die Turbinenschaufel unterschiedlichen Temperaturbereichen unterworfen, wenn der Leistungsbedarf ansteigt oder abfällt. Die Schaufel wird außerdem einem

Bereich von axialen Beanspruchungen unterworfen, wenn die Drehzahl der Schaufel erhöht oder abgesenkt wird. Natürlich ereignen sich Temperaturänderung und Beanspruchungsänderung gleichzeitig bei der rotierenden Schaufel. Eine Betriebs-
5 bedingung, unter der sowohl Temperaturbeanspruchung als auch Zugbeanspruchung zusammen ansteigen, besteht dann, wenn der Bedarf an Leistung sich vergrößert, und beide Beanspruchungen fallen ab, wenn die Leistung vermindert wird. Wenn die Schaufeltemperatur auf der Abszisse einer
10 graphischen x-y-Darstellung aufgetragen wird und die Beanspruchung auf der Ordinate, dann würde der obige Betriebszustand aussehen wie eine einzige nach oben ansteigende Linie im positiven Beanspruchungs- und Temperaturquadranten. Wenn die Temperaturänderungen schnell erfolgen
15 oder die Oberfläche der Schaufel schneller erhitzt oder abgekühlt wird als der Kern der Schaufel, ist es möglich, daß die graphische Darstellung des Gesamtleistungszyklus nicht die gleiche einfache Kurve für die Erhitzung und Abkühlung zeigt. Statt dessen können Erhitzungszweig und
20 Abkühlungszweig der Beanspruchungs/Temperatur-Darstellung unterschiedlich sein, und der Gesamtzyklus sieht aus wie eine offene Schleife. Dies ist die Anzeige für das Vorhandensein einer Hysterese in dem System zwischen Beanspruchung und Temperatur.

25

Wenn nun ein dünner Überzug auf die Schaufeloberfläche aufgebracht wird, dann hat der Überzug eine andere thermische Expansionsrate als die Schaufellegierung, und die Situation wird noch komplizierter. Man kann getrennte
30 Beanspruchungs/Temperatur-Graphiken für den Überzug und die Schaufellegierung für den gleichen Leistungszyklus erzeugen. In vielen Fällen ist die thermische Ausdehnungsrate von MCrAlY-Überzügen größer als jene einer typischen auf Nickel basierenden Legierung. Wenn man die Beanspruchungs/-
35 Temperatur-Darstellung des Überzugs betrachtet, sind zwei Anteile für die Beanspruchung vorhanden. Der eine Anteil ist die radiale Zugbeanspruchung infolge der sich erhöhenden Drehzahl der Schaufel. Die Zugbeanspruchung im

Überzug würde die gleiche sein wie bei der darunterliegenden Schaufel infolge dieses Effektes. Da sich der Überzug jedoch schneller ausdehnt als die Schaufellegierung, möchte der Überzug länger werden als die Schaufel, aber er ist fest auf dem Substrat aufgebracht, so daß er an einer Verlängerung gehindert ist, und es tritt demgemäß eine Kompressivbeanspruchung im Überzug auf. Die Gesamtbeanspruchung im Überzug ist daher die Summe dieser beiden Anteile. Der Erhitzungszweig der graphischen Darstellung des Überzugs hat daher eine geringere Zugbeanspruchung als die graphische Darstellung der Schaufel, weil die Kompressionskomponente vorhanden ist, so daß die Kurve zunehmend unter die einfache Linie fallen würde, die für eine nicht überzogene Schaufel anzunehmen ist. Wenn sämtliche Hochtemperaturbeanspruchungen in dem Überzug gestapelt werden könnten, wenn er dem Kühlzweig des Zyklus ausgesetzt wird, dann würde dies entlang dem Erhitzungszweig für den Überzug führen. Die meisten MCrAlY-Überzüge sind jedoch bei hohen Temperaturen mechanisch schwach im Vergleich mit den Schaufellegierungen, und ein Teil der Beanspruchung im Überzug würde infolge des Ausglühvorgangs oder des Kriechvorgangs vermindert. Wenn in diesem Fall der Kühlzweig des Zyklus auftritt, endet die Überzugsbeanspruchung bei einem niedrigeren Wert bei der abschließenden niedrigen Temperatur als beim Start. Dies ist eine Folge des Beanspruchungsausgleichseffekts des schwachen Überzugs bei hoher Temperatur. In Abhängigkeit von den relativen Beiträgen der Beanspruchung infolge der Schaufeldrehung im Vergleich mit den differentiellen thermischen Expansionsspannungseffekten und der Zahl der Zyklen von Erhitzung und Abkühlung würde der Überzug zunehmend unter Kompression kommen. Ein Mechanismus, wie er hier beschrieben wurde, könnte verantwortlich sein für die Beobachtung, daß gewisse Überzüge nach zahlreichen Zyklen bucklig werden und Risse bekommen.

35

Ein weiteres Problem, welches heutzutage bei herkömmlichen MCrAlY-Überzügen auf Substraten aus Superlegierungen auftritt, ist die Diffusion von Überzugselementen in das

Substrat hinein und von Substratelementen in den Überzug hinein, nachdem diese langzeitig hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Der Verlust von Überzugsaluminium auf das Substrat wird bemerkbar durch eine von Aluminid abgereicherte Schicht im Überzug. Es hat sich gezeigt, daß gewisse Substratelemente wie Titan durch den MCrAlY-Überzug nach der äußeren Oberflächenoxidschicht hin diffundieren und bewirken, daß diese Oxidüberzugsschicht weniger schutzwirksam wird. Es wäre daher erwünscht, die gegenwärtig benutzten MCrAlY-Überzüge im Hinblick auf diese Wirkungen einer Diffusion in beiden Richtungen zu modifizieren.

Obgleich MCrAlY sich allgemein als zweckmäßige Klasse von Überzügen erwiesen hat, die einen guten Oxidations- und Korrosionswiderstand für Superlegierungen gewährleisten, so wurden dennoch Verbesserungen für MCrAlY-Überzüge entwickelt.

Die US-A-3 676 085 beschreibt, daß der Widerstand gegen Oxidation-Erosion und Sulphidation bei einer auf Nickel oder Kobalt basierenden Superlegierung beträchtlich durch die Benutzung eines Überzugs verbessert werden kann, der aus Kobalt, Chrom, Aluminium und einem aktiven Metall, beispielsweise Yttrium, besteht, und zwar zweckmäßigerweise in einer gewichtsmäßigen Zusammensetzung von 15 bis 40 % Chrom, 10 bis 25 % Aluminium, 0,01 bis 5 % Yttrium, wobei der Rest Kobalt ist.

Die US-A-3 754 903 beschreibt eine Überzugslegierung für Superlegierungen, die bei Gasturbinentriebwerken Verwendung finden, die primär aus Nickel, Aluminium und einem reaktiven Metall, beispielsweise Yttrium, besteht, insbesondere mit einer gewichtsmäßigen Zusammensetzung von 14 bis 30 % Aluminium, 0,01 bis 0,5 % reaktives Metall und Nickel als Rest. Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel umfaßt auch 15 bis 45 Gew.-% Chrom.

Die US-A-3 928 026 beschreibt einen hochdehnbaren Überzug

für Superlegierungen auf Nickelbasis und Kobaltbasis, der einen langzeitigen Widerstand gegenüber Oxidation, Erosion und Sulphidation bei erhöhten Temperaturen aufweist und eine Diffusionsstabilität besitzt, wobei der Überzug in 5 Gewichtsprozenten die folgende Zusammensetzung besitzt: 11 bis 48 % Co, 10 bis 40 % Cr, 9 bis 15 % Al, 0,1 bis 1,0 % reaktives Metall, ausgewählt aus der Gruppe, die Yttrium, Scandium, Thorium, Lanthanum und andere Seltene Elemente aufweist, wobei der Rest im wesentlichen Nickel 10 ist und der Nickelgehalt wenigstens 15 % beträgt.

Die US-A-3 993 454 beschreibt Überzüge, die speziell geeignet sind zum Schutz von Gegenständen aus einer Superlegierung von Nickel und Kobalt bei erhöhten Temperaturen. 15 Die Schutzwirkung der Überzüge ist eine Folge der Erzeugung einer Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche des Überzugs, die die Oxidation/Korrosion vermindert. Die Überzüge enthalten Aluminium, Chrom und ein Metall, welches aus jener Gruppe ausgewählt ist, die Nickel und Kobalt umfaßt, 20 oder von Mischungen hiervon. Die Überzüge enthalten weiter einen geringen kontrollierten Prozentsatz von Hafnium, welches dazu dient, das Anhaften und die Lebensdauer des aus Aluminiumoxid bestehenden Schutzfilms auf der Oberfläche des Überzugs wesentlich zu verbessern. Die US-A- 25 4 585 481 beschreibt einen ähnlichen Überzug, der sich dadurch unterscheidet, daß Yttrium und Hafnium zusammen mit Silizium benutzt werden.

Die US-A-3 918 139 beschreibt eine aus Nickel, Kobalt und 30 einer Nickel/Kobalt-Legierung bestehende Überzugszusammensetzung mit einem verbesserten Korrosionswiderstand bei hohen Temperaturen. Insbesondere besteht eine verbesserte MCrAlY-Legierungsüberzugzusammensetzung in Gewichtsprozenten im wesentlichen aus 8 bis 30 % Chrom, 5 bis 15 % 35 Aluminium, bis zu 1 % eines reaktiven Metalls, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die Yttrium, Scandium, Thorium und die anderen Seltenen Erde-Elemente aufweist, und 3 bis 12 % eines Edelmetalls, welches aus der Gruppe ausgewählt

ist, die Platin oder Rhodium enthält. Der Rest wird aus der Gruppe ausgewählt, die Nickel, Kobalt und Nickel-Kobalt umfaßt.

5 Die US-A-4 677 034 beschreibt einen MCrAlY-Überzug, bei welchem Silizium zugesetzt ist. Die US-A-4 943 487 beschreibt einen NiCrAlY- oder NiCoCrAlY-Überzug, dem Tantal zugesetzt ist. Die US-A-4 743 514 beschreibt einen Überzug zum Schutz der Oberfläche von Bauteilen einer Gasturbine, 10 beispielsweise von Turbinenlaufschaufeln und Turbinenleitschaufeln, die aus einem Einkristall bestehen, wobei der Überzug in Gewichtsprozent etwa die folgende Zusammensetzung aufweist: Chrom 15 bis 35 %; Aluminium 8 bis 20 %; Tantal 0 bis 10 %; Tantal plus Niob 0 bis 10 %; Silizium 15 0,1 bis 1,5 %; Hafnium 0,1 bis 1,5 %; Yttrium 0 bis 1 %; Kobalt 0 bis 10 %; und der Rest Nickel. Ein bevorzugter Überzug, der insbesondere in Verbindung mit Einkristall-Turbinenschaufeln und -Leitschaufeln geeignet ist, besitzt die folgende Zusammensetzung: Chrom 17 bis 23; Aluminium 20 10 bis 13; Tantal plus Niob 3 bis 8; Silizium 0,1 bis 1,5; Hafnium 0,1 bis 1,5; Yttrium 0 bis 0,8; Kobalt 0 bis Spuren; und Rest Nickel. Es ist hier auch ein Verfahren zur Herstellung des mit Überzug versehenen Gegenstandes beschrieben.

25

Die US-A-4 615 864 beschreibt Überzüge für Superlegierungen auf der Basis von Eisen, Nickel und Kobalt. Die Überzüge werden aufgebracht, um einen guten Widerstand gegenüber Oxidation und/oder Sulphidation zu erzeugen und die thermische Lebensdauer für die Substrate zu erhöhen, auf die die Überzüge aufgebracht werden. Die Überzüge bestehen im wesentlichen aus der folgenden Zusammensetzung (in Gewichtsprozenten): 10 bis 50 % Chrom, 3 bis 15 % Aluminium, 0,1 bis 10 % Mangan, bis zu 8 % Tantal, bis zu 5 % Wolfram, 30 35 bis zu 5 % reaktives Metall aus der Gruppe, die Lanthan, Yttrium und andere Seltene Erden-Elemente aufweist, und bis zu 5 % Seltene Erde und/oder hitzebeständige Metalloxidpartikel, bis zu 12 % Silizium, bis zu 10 % Hafnium, und

der Rest wird aus der Gruppe ausgewählt, die Nickel, Kobalt und Eisen umfaßt, oder eine Kombination hiervon. Zusätze von Titan bis zu 5 % und Edelmetallen wie Platin bis zu 15 % werden ebenfalls vorgeschlagen.

5

Die US-A-4 101 713 beschreibt einen Überzug, der aus einem mechanisch legierten MCrAl besteht, mit Dispersionen von Al_2O_3 , ThO_2 oder Y_2O_3 .

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Überzug zu schaffen, der gute Oxidationswiderstandscharakteristiken bei hoher Temperatur aufweist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, einen
15 Überzug für Substrate zu schaffen, die unter hohen Temperaturen in einer oxidierenden und sulphidierenden Umgebung arbeiten.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, einen
20 Überzug für Substrate aus Superlegierungen zu schaffen, der einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, welcher gleich ist dem Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und der eine sehr viel höhere Temperaturfestigkeit besitzt, so daß er widerstandsfähig ist gegenüber einer Entspannung der
25 Beanspruchung.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, die Diffusionsstabilität des Überzugs nach den Substraten auf Nickel- und Kobaltbasis zu verbessern.

30

Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Überzugszusammen-
35 setzung, die aus einer Legierung von $\text{RCrAlR}'\text{R}''$ besteht, wobei R wenigstens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die Eisen, Kobalt und Nickel umfaßt, und dieser Bestandteil ist mit 19 bis 83 Gew.-% der Legierung

vertreten; der Chromgehalt beträgt zwischen 10 und 50 Gew.-% der Legierung; der Aluminiumgehalt liegt zwischen 4 und 14 Gew.-% der Legierung; R' ist wenigstens ein Element, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die Yttrium und Hafnium umfaßt, und der Gewichtsanteil hiervon liegt zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der Legierung; und R'' kennzeichnet wenigstens zwei Elemente, die aus der Gruppe ausgewählt wurden, die Tantal, Platin und Rhenium enthält, und diese Legierung wird fakultativ mit einer Oxiddispersion vermischt, die aus der Gruppe ausgewählt wurde, welche Aluminiumoxid, Thorium-oxid, Yttriumoxid und die Oxide Seltener Erden umfaßt, sowie Hafniumoxid und Zirkoniumoxid.

15

Tabelle 1

Zusammen- setzung	Elemente - Gew.-% der Zusammensetzung*						
	Co	Ni	Cr	Al	Y**	Ta	Pt
NiCrAlYPt	--	Bal.	15-25	7-14	0,1-1	--	3-6
NiCoCrAlYPt	10-40	Bal.	15-25	7-14	0,1-1	--	3-6
CoCrAlYPt	Bal.	--	10-50	4-12	0,1-1	--	3-6
NiCrAlYTa	--	53-75	15-25	7-14	0,1-1	3-8	--
NiCoCrAlYTa	10-40	Bal.	15-25	7-14	0,1-1	3-8	--
CoCrAlYTa	30-83	--	10-50	4-12	0,1-1	3-8	--
NiCrAlYTaPt	--	47-72	15-25	7-14	0,1-1	3-8	3-6
NiCoCrAlYPtTa	10-40	Bal.	15-25	7-14	0,1-1	3-8	3-6
CoCrAlYPtTa	24-80	--	10-50	4-12	0,1-1	3-8	3-6

30

* Bal. = Rest

** Wenn Hafnium anstelle von Yttrium benutzt wird oder
35 Hafnium zusammen mit Yttrium benutzt wird, kann dies in einer Menge zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-% geschehen.

Allgemein weist bei der erfundungsgemäßen Legierungs-
zusammensetzung der Bestandteil R 19 bis 83 Gew.-% der
Legierung auf; der Chromgehalt liegt zwischen 10 und 50
Gew.-% der Legierung; der Aluminiumgehalt der Legierung
5 beträgt zwischen 4 und 14 Gew.-% der Legierung; R' liegt
zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der Legierung; und R'' liegt
zwischen 3 und 14 Gew.-% der Legierung.

Es kann eine Oxiddispersion der Überzugsmischung in einer
10 Menge zwischen 5 und 20 Vol.-% zugesetzt werden, basierend
auf dem Volumen der Überzugsmischung, und vorzugsweise
zwischen 8 und 12 Vol.-%. Die bevorzugte Oxiddispersion ist
Aluminiumoxid. Um die Überzugsmischung zu bereiten, sollte
die Legierung mit den Elementen in einer solchen Menge
15 hergestellt werden, daß eine Legierungszusammensetzung
erhalten wird, wie dies beispielsweise in der Tabelle 1
ersichtlich ist. Vorzugsweise kann die Legierung durch ein
Vakumschmelzverfahren hergestellt werden, bei dem die
Pulverpartikel durch Inertgaszerstäubung hergestellt sind.
20 Die Oxidbestandteile können dann der Legierung in der
jeweiligen Menge zugesetzt und vermischt werden, um ein
zusammengesetztes Pulver unter Verwendung einer Kugelmühle,
einer Reibungsmühle oder einer anderen Technik zu erzeugen.
Die bevorzugte Pulvergröße liegt etwa bei 5 bis 100 μm
25 (Mikron), und bevorzugt zwischen 10 und 44 μm (Mikron). Das
zusammengesetzte so erzeugte Pulver kann dann auf einem
Substrat unter Benutzung irgendeines thermischen Spritz-
verfahrens aufgebracht werden. Bevorzugte thermische
Spritzverfahren zur Ablagerung des Überzugs sind die
30 folgenden: ein Plasmaspritzen unter einem inerten Schutz-
gas; Niederdruckplasmaspritzen oder Vakuumplasmaspritzen in
Kammern; ein Hochgeschwindigkeitsspritzen mit einem durch
Sauerstoff-Brennstoff gespeisten Brenner; eine Detonation
oder dergleichen. Das am meisten bevorzugte Verfahren ist
35 ein Plasmaspritzen unter einem inerten Schutzgas. Es kann
auch zweckmäßig sein, den Überzug während einer geeigneten
Zeit durch Wärme zu behandeln, um eine gute Verbindung
zwischen dem Überzug und dem Substrat und eine hohe Sinter-

dichte des Überzugs zu erreichen, worauf der Überzug gewalzt oder gehämmert wird. Geeignete Substrate sind Superlegierungen auf Nickelbasis und Superlegierungen auf Nickelbasis, die Titan enthalten, sowie Superlegierungen auf Kobaltbasis und Superlegierungen auf Kobaltbasis, die Titan enthalten. Vorzugsweise enthält die Superlegierung auf Nickelbasis mehr als 50 Gew.-% Nickel, und die Superlegierungen auf Kobaltbasis enthalten mehr als 50 Gew.-% Kobalt. Ein Beispiel spezieller Substrate ist in Tabelle 2 10 dargestellt.

Tabelle 2
(Alle Elemente in Gewichtsprozent *)

Legierung	Ni	Co	Cr	W	Mo	Ta	Tl	Al	lf	Zr	C	B	Cb	Re	V
Mar M-002	bal	10	9	10	--	2.5	1.5	5.5	1.5	.05	.15	.015	--	--	--
René 80	bal	9.5	14	4	--	5	3	--	.06	.17	.015	--	--	--	--
Mar-M-200 + lf	bal	10	9	12.5	--	--	2	5	2	--	.14	.015	1	--	--
CMX-4	bal	9.5	6.5	6.4	0.6	6.5	1	5.6	0.1	--	.006	--	--	3	--
IN-100	bal	15	9.5	--	3	--	4.75	5.6	--	.06	.17	.015	--	1	--
B-1900	bal	10	8	--	6	4.25	1	6	1.15	.08	.11	.015	--	--	--
Mar M-509	10	bal	22.5	7	--	3.5	0.2	--	--	0.5	0.6	.01	--	--	--

* Bal. Rest der Zusammensetzungen waren geringe Spuren anderer Elemente

Mar M ist ein Warenzeichen der Firma Martin Metals Co.

René ist ein Warenzeichen der Firma General Electric Co.

CMX ist ein Warenzeichen der Firma Cannon-Muskegon Co.

IN ist ein Warenzeichen der Firma International Nickel Co.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 eine graphische Darstellung der Brennerzyklen bis zur Durchdringung der Überzüge aus MCrAlY mit einzelnen 5 Zusätzen,

Fig. 2 der Wärmeausdehnungskoeffizient für die verschiedenen so überzogenen Proben,

10 Fig. 3 der thermische Ausdehnungskoeffizient für verschiedene wärmebehandelte Überzugsproben,

Fig. 4 die Zugfestigkeit für verschiedene Überzugsproben bei 800 °C,

15

Fig. 5 die Zugfestigkeit für verschiedene Überzugsproben bei 1000 °C,

Fig. 6 eine graphische Darstellung der Brennerzyklen 20 bis zur Durchdringung der verschiedenen Überzüge,

Fig. 7 eine graphische Darstellung der Brennerzyklen bis zur Durchdringung der verschiedenen Überzüge,

25 Fig. 8 eine graphische Darstellung der Diffusionszonendurchdringung in das CMSX-4-Substrat, in Abhängigkeit von der Zeit, für verschiedene Probenüberzüge.

30

Beispiel 1

Es wurden verschiedene Legierungen hergestellt, bei denen Einzelelementzusätze von Tantal oder Platin einer Schmelze zugesetzt wurden, die Nickel und/oder Kobalt plus CrAlY 35 enthielt, und der Zusatz erfolgte vor der Pulverzerstäubung in Argon. Der Zusatz von Tantal oder Platin erfolgte auf Kosten von Kobalt in der Zusammensetzung der Legierung. Es wurden weitere Überzüge hergestellt, bei denen eine Oxid-

dispersion zugesetzt wurde. Das Legierungspulver wurde mit Aluminiumoxid mit einem Durchmesser von 0,3 μm (Mikron) vermischt und in einer Abriebmühle verarbeitet, um eine Pulvermischung zu erzeugen, die durch ein -325 Tyler-Sieb 5 mit 44 μm (Mikron) geschickt wurde. Die verschiedenen Pulverzusammensetzungen wurden im Plasmaspritzverfahren in verschiedenen Dicken auf verschiedenen Substraten unter Benutzung eines durch Argongas abgeschirmten Plasmabrenners aufgespritzt, und zwar bei einer Stromstärke von 150 A. Die 10 verschiedenen Pulverzusammensetzungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

15

20

25

30

35

Tabelle 3

Zusammen- setzung	Gewichtsprozent des Elementes in der Legierung*							Volumenprozent von Oxid in Mischung	
	Probe	Co	Ni	Cr	Al	Y	Ta	Pt	Al ₂ O ₃
Probe A									
10 CoNiCrAlY		38	32	21	8	0,5			
Probe B									
CoNiCrAlYTa		35	32	21	8	0,5	3		
Probe C									
CoNiCrAlYTa		30	32	21	8	0,5	8		
15 Probe D									
CoNiCrAlYPt		35	32	21	8	0,5	3		
Probe E									
CoNiCrAlYPt		32	32	21	8	0,5	6		
Probe F									
20 CoCrAlY		74		18	8	0,7			
Probe G									
CoCrAlY		74		18	8	0,7		10	
Probe H									
CoCrAlY		74		18	8	0,7		20	
25 Probe I									
NiCoCrAlY		15	53	20	11	0,5			
Probe J									
NiCoCrAlY		15	53	20	11	0,5		10	
Probe K									
30 NiCoCrAlY		15	53	20	11	0,5		20	

* Reste der Zusammensetzungen waren kleinere Spuren anderer Elemente

35 Die verschiedenen Überzugszusammensetzungen wurden auf einem Substrat von Mar M-002 in einer Dicke von etwa 6 mils (152,4 µm) aufgetragen. Die Überzüge wurden in einer Brenneranlage der folgenden Charakteristiken überprüft:

Massenluftströmung	27,22 kg/min (60 lbs/min)
Gasgeschwindigkeit	198,12 m/sec (650 ft/sec)
Brennstoff	Standardisierter Flugzeugkerosin-
5	brennstoff
Schwefelgehalt	0,2 % im Brennstoff
Synthetisches Salz	0,5 ppm in die Leitung vor der
	Brennkammer
Temperatur der Probe	1050 °C
10 Heißbehandlungszeit	13 min pro Zyklus mit 1 min Ab-
	kühlung und dann 1 min Erhitzung
	für den nächsten Zyklus

Die hierdurch erhaltenen Daten sind in Fig. 1 dargestellt.

15 Wie in Verbindung mit Tabelle 1 ersichtlich, wurde bei den Proben B, C, D und E die Lebensdauer des Überzugs um 40 % oder mehr gegenüber der Probe A erhöht. Auch bei den Proben G und H wurde die Lebensdauer des Überzugs um 40 % oder mehr gegenüber der Probe F erhöht, und bei den Proben J und 20 K wurde die Lebensdauer des Überzugs gegenüber der Probe I erhöht. In jedem Fall ergab ein Zusatz von Platin, Tantal oder Oxid zur Basis der Proben A, F und I eine bedeutende Verbesserung der Brennerlebensdauer des Überzugs.

25 Die thermische Ausdehnung der Proben gemäß Tabelle 3 wurde mit einem vertikalen Dilatometer gemessen, das ein Dreibeinstativ und eine zentrale Schubstange aufwies, die sämtlich aus dem gleichen Einkristall aus Saphir hergestellt waren. Die Erhitzungsrate wurde konstant bei 30 5 °C/min gehalten, während ein Computer die Probentemperatur und ein Längensignal aufzeichnete, welches von einem linearen variablen Differentialtransformator (LVDT) geliefert wurde, der an der Schubstange befestigt war. Die mittleren Koeffizienten zwischen 25 und 1050 °C sind in 35 Fig. 2 dargestellt. Die Proben wurden mit den so ausgebildeten Überzügen und als zweite Gruppe getestet, bei denen zunächst eine Vakuumwärmebehandlung 4 Stunden bei 1080 °C erfolgte. Im Vergleich dazu: Typische Superlegie-

rungen auf Nickelbasis für Turbinenschaufeln besitzen Wärmeausdehnungskoeffizienten bis 1050 °C von 16,6, 17,0 und 16,1 $\mu\text{mm}/\text{mm}/\text{C}$ ($\mu\text{in}/\text{in}/\text{C}$) für Mar-M-002, Rene' 80 bzw. Mar-M-200 + Hf. Die Ergebnisse der Überzüge gemäß Fig. 2 und der Wärmebehandlung gemäß Fig. 3 sind nur wenig unterschiedlich für die meisten Überzüge, möglicherweise infolge des Nachlassens restlicher Spannungen. Die Überzüge der Proben A, F und I besitzen thermische Ausdehnungskoeffizienten von etwa 18 $\mu\text{mm}/\text{mm}/\text{C}$ ($\mu\text{in}/\text{in}/\text{C}$), und eines der Ziele der vorliegenden Erfindung besteht darin, diese Wärmeausdehnungskoeffizienten noch näher an diejenigen der Schaufellegierungen heranzuführen. Ein Zusatz von Tantal ändert den Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht. Ein Zusatz von Platin jedoch bewirkt eine beträchtliche Verminderung des Ausdehnungskoeffizienten des Überzugs nach der Wärmebehandlung. Dies wäre der normale Zustand des Überzugs auf der Turbinenschaufel. Es kann sein, daß die Wärmebehandlung die Erzeugung von Platinaluminid oder gewisse andere Phasen ermöglicht, die einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, wodurch der Gesamtwärmeausdehnungskoeffizient des Überzugs verringert wird. Diese Erkenntnis stellte einen unerwarteten Vorteil bei dem Zusatz von Platin dar, da bis jetzt der Hauptgrund dieses Zusatzes die Verbesserung des Heißkorrosionswiderstandes war. Schließlich zeigten die Oxidzusätze eine sehr wirksame Verminderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten. Die Ergebnisse zeigen, daß ein 10-%iger Zusatz von Aluminiumoxid den Wärmeausdehnungskoeffizienten von etwa 18 auf 17 $\mu\text{mm}/\text{mm}/\text{C}$ vermindert, und ein 20-%iger Zusatz vermindert den Wärmeausdehnungskoeffizienten auf etwa 15,7 $\mu\text{mm}/\text{mm}/\text{C}$ ($\mu\text{in}/\text{in}/\text{C}$).

Dicke Überzüge auf jedem der Materialien wurden 4 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1080 °C ausgesetzt, sie wurden flach geschliffen und spanabhebend bearbeitet, um ein Zugfestigkeits-Prüfstabprofil zu bilden, das eine verminderte Streifenbreite im Meßabschnitt aufwies. Die Zugfestigkeitsversuche wurden bei 800 und 1000 °C durchgeführt unter Benutzung einer Beanspruchungsrate von 0,005

bis 0,006 mm/mm/min (in/in/min), bis zu der 0,2-%-Streckgrenze. Diese Daten sind in Fig. 4 dargestellt. Es wurden auch die Überzugsproben A und F eingeschlossen. Es hat sich gezeigt, daß durch Zusatz von Tantal zu CoNiCrAlY (Probe B) 5 die Zugfestigkeit bei 800 °C bei einem 3-%igen (Gew.-%) Zusatz mehr als verdoppelt wurde, und bei einem 3-%igen Ta-Zusatz (Probe C) mehr als verdreifacht wurde. Die Platinzusätze zur Probe D vergrößerten die Zugfestigkeit leicht um mehr als 40 %. Wenn der CoCrAlY-Legierung eine 10 Aluminiumoxiddispersion zugesetzt wurde, dann verdreifachte sich die Zugfestigkeit bei einem 10-%igen (Vol.-%) Zusatz (Probe G), und die Zugfestigkeit wurde um einen Faktor 5 bei 20 Vol.-% Zusatz erhöht (Probe H). Wie aus Fig. 5 ersichtlich, wurde bei 1000 °C gefunden, daß die Tantal- 15 zusätze oder die Platinzusätze nicht mehr zu einer höheren Zugfestigkeit beitrugen, aber die Oxide setzten ihre Rolle im Hinblick auf eine Festigkeitserhöhung fort. Bei beiden Grundlegierungen CoNiCrAlY (Probe A) und CoCrAlY (Probe F) wurde die Zugfestigkeit auf etwa das Doppelte bei einem 20 10-%igen (Vol.-%) Zusatz und auf das Vierfache bei einem 20 Vol.-% Zusatz erhöht.

Beispiel 2

25

Es wurden Probenüberzugspulver wie oben erzeugt, mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzungen unterschiedlich waren. Die Zusammensetzungen der verschiedenen Pulver sind in Tabelle 4 dargestellt. Hier bestand das Ziel darin, 30 Mehrfachzusätze und Kombinationen des Beispiels 1 mit Einzelkomponentenzusätzen zu überprüfen, um noch günstigere synergistische Verbesserungen der Überzugseigenschaften zu erhalten.

Tabelle 4

Zusammen- setzung 5 Probe	Elemente in Gew.-% der Zusammensetzung							Oxidzusatz Vol.-% des Gemischs
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Ta	Pt	
								Al ₂ O ₃
I	40,5	30,7	21,3	7,8	0,3			
II	32,1	31,0	21,0	7,7	0,6	2,8	4,8	
10 III	38,7	32,4	21,2	6,8	0,6			11,2
IV	38,2	31,1	21,7	6,3	0,6	3,2		11,4
V	35,6	32,1	21,2	6,6	0,4		4,9	11,3
VI	33,0	31,1	21,5	7,2	0,6	2,8	5,0	10,6
VII	74,7		18,6	5,9	0,5			11,5
15 VIII	64,7		20,2	6,4	0,4	3,1	4,9	11,1

Die Überzugspulver gemäß Tabelle 4 wurde auf glatten Substraten aufgetragen, derart, daß die Proben leicht bei 20 einer freistehenden Dichtemessung entfernt werden konnten. Die Überzugsproben wurden im Vakuum 4 Stunden lang bei 1080 °C einer Wärmebehandlung ausgesetzt und dann im Hinblick auf die Dichte durch das Wassereintauchverfahren (ASTM B-328) überprüft. Die theoretische Dichte ist die 25 Dichte des Materials in einem porenfreien Zustand. Dies kann berechnet werden nach dem Hull-Verfahren (F. C. Hull, "Estimating Alloy Densities", Metal Progress, Nov. 1969, S. 139). Korrekturen beim Zusatz von Oxid bei gewissen Überzügen ergeben sich aus Tabelle 4. Die Dichteergebnisse 30 sind in Tabelle 5 dargestellt. Die voll metallischen Überzüge (I und II) zeigten einen hohen Prozentsatz ihrer theoretischen Dichte, und zwar etwa 95 bis 96 %. Die mit Oxiden dispergierten Überzüge erreichten lediglich geringere Dichten nach der Wärmebehandlung, d. h. 88 bis 90 % der 35 theoretischen Dichte.

Tabelle 5

Überzugs- probe	* DICHTE g/cm ³	Fülldichte	Theoretisch	%Theor	HEISSE HÄRTEPRÜFUNG, °C				1050 °C AUSSEN ALUMINIDE			ABREICHERUNG
					22	200	400	600	000	900	100 Hr a	
I	7.27	7.57	96.1	604	441	277	216	61	33	0.57	0.59	,
II	7.50	7.99	94.9	459	302	201	221	74	17	0.44	0.03	,
III	6.50	7.20	90.4	467	371	291	216	77	39	0.71	1.07	,
IV	6.62	7.39	99.5	242	109	163	143	59	25	0.53	1.36	,
V	6.03	7.71	100.6	260	201	143	111	61	25	0.61	1.12	,
VI	6.00	7.02	97.9	326	243	110	61	31	24	0.42	0.00	,
VII	6.65	7.45	99.2	511	359	294	219	52	23	0.76	3.36	,
VIII	6.96	7.80	99.3	537	413	374	306	114	51	0.29	0.93	,

* Durchschnittsdichte nach 4 Stunden 1080 °C Vakuum-Wärmebehandlung

Die Härte der Überzüge in heißem Zustand wurde bei Temperaturen bis zu 900 °C unter Benutzung eines Vickers-Gerätes unter einer Last von 0,6 kg gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Es zeigte sich, daß die Überzüge mit dem Oxid- und Platin- und/oder Tantalzusatz allgemein weicher waren als der Überzug der Probe I, und man nimmt an, daß dies in erster Linie eine Folge ist der niedrigeren Dichten der Überzüge. Trotzdem zeigte sich, daß der Überzug mit den dreifachen Zusätzen gemäß Probe VIII eine beträchtlich größere Härte bei hohen Temperaturen zeigte als die Probe I. Es zeigte sich, daß die Probe VII etwa die gleiche Härte wie die Probe I besaß und daß die Probe II weicher war als die Probe I, obgleich die Dichte der Proben I und II etwa gleich war. Der Ta- plus Pt-Zusatz führte zu einer Erweichung des Überzugs, während der Zusatz der Oxide nur eine geringe Änderung brachte, aber ein Zusatz von Ta + Pt + Oxid führte zu einer wesentlichen Erhärtung. So ergab sich ein unerwartetes Zusammenwirken bei dem Dreifachzusatz, und man erhielt eine verbesserte Härte bei hohen Temperaturen.

Die Überzüge gemäß Tabelle 4 wurden auf Mar M-002 Pin-substraten mit einer Dicke von nominell 152,4 µm (6 mils) aufgetragen und 4 Stunden lang bei 1080 °C einer Wärmebehandlung unterworfen und dann mit einer Intensität von 12 N Almen beaufschlagt. Sie wurden einem zyklischen Oxidationstest bei 1050 °C in Luft ausgesetzt, und zwar mit einer Periode von 50 Minuten in einem Ofen und einer 10-minütigen Abkühlungsperiode. Getrennte Proben wurden bis zu 100 Stunden insgesamt bzw. 300 Stunden insgesamt geprüft. Die Teststifte wurden mit Gold und Nickel plattierte und dann im Querschnitt montiert, um die Breite der Aluminidabreicherungsschicht unter der äußeren Oberfläche zu messen. Wir nehmen an, daß die Dicke dieser Abreicherung ein Maß für den Verbrauch der Lebensdauer des Überzugs ist, und demgemäß ist eine geringere Abreicherung der Schichten während der gleichen Zeit und Temperatur ein Zeichen einer längeren Lebensdauer. Die in Tabelle 5 aufgetragenen Daten

demonstrieren, daß nach 100 Stunden verschiedene Überzüge eine geringere Abreicherung zeigen als die Probe I, und diese enthalten sämtlich Ta als einen der Zusätze. Wir haben auch gefunden, daß dann, wenn als Zusatz nur Oxid 5 benutzt wird, die Dicke der Abreicherung gegenüber der Probe I erhöht war, eine Wirkung, die eine Folge der niedrigeren Dichte sein kann. Wenn jedoch Ta + Pt zusätzlich zu dem das Oxid tragenden Überzug zugesetzt wurde, dann wird die Abreicherung beträchtlich vermindert. Diese 10 speziellen Daten zeigen, daß Ta der wirksamste Zusatz zur Verminderung der Aluminidabreicherung in der Oxidation ist und daß es allein oder in Kombination mit Pt den Oxidationswiderstand der mit Oxidzusätzen versehenen Überzüge wiederherstellt. Diese Kombination schafft auch die Möglichkeit, Oxidüberzüge für andere Zwecke zu schaffen, 15 beispielsweise zur Verbesserung des Kriechwiderstandes, ohne den Oxidationswiderstand zu beeinträchtigen. Wenn man die Gesamtergebnisse bei 100 und 300 Stunden betrachtet, dann erzeugten die dreifachen Zusätze von Ta + Pt + Oxid 20 die besten Ergebnisse.

Die Überzüge der Tabelle 4 wurden auf einer 85 mm langen und 7 mm dicken Stange aufgetragen, um den Brennerversuch durchzuführen. Die Überzüge wurden durch Wärme behandelt, 25 einer Endbearbeitung unterworfen und aufgewalzt. Bei diesem Versuch wurde der Brenner wie beim Beispiel 1 betätigt, außer, daß die Temperatur auf 1100 °C erhöht wurde. Die Ergebnisse für Zyklen bis zum Ausfall sind in Fig. 6 dargestellt. Der Überzug gemäß Probe I befand sich nicht in 30 diesem Versuch, aber aus dem Beispiel 1 ist ersichtlich, daß bei Zusatz von nur dem Oxid die Überzüge besser sind als die Überzüge der Probe I. Die Daten zeigen, daß die Zusätze Oxid + Platin und Oxid + Tantal + Platin beträchtlich besser sind. Sie zeigen eine zwei- bis dreifach 35 längere Lebensdauer beim Brennerversuch als Oxidzusätze allein, und es macht sie beträchtlich besser als der Überzug gemäß Probe I ohne Zusatz.

Einige der Zusammensetzungen gemäß Tabellen 3 und 4 wurden auf Stangen abgelagert und einem Brennerversuch unterworfen. In diesem Fall war das Substrat ein Einkristall CMSX-4, d. h. eine verbesserte Nickellegierung für Hochleistungsturbinschaufeln. Der Brennertest wurde wie oben beschrieben durchgeführt, lediglich mit dem Unterschied, daß die injizierte Salzkonzentration auf 0,25 ppm vermindert wurde. Der Versuch wurde bei 1100 °C durchgeführt, wobei die Probe 13 Minuten im Brenner der Flamme ausgesetzt wurde und 1 Minute ohne Flamme, wie dies oben der Fall war. Es dauerte etwa 1 Minute, um wieder auf eine Temperatur von 1100 °C zu kommen, wenn die Probe in den Brenner zurückgebracht wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 dargestellt. Hier sind die Zyklen aufgetragen, die schließlich zum Ausfall führten, und zwar dividiert durch die Dicke des Überzugs in mils (1 mil = 25,4 µm). Hierdurch wurde eine Normalisierung hinsichtlich Unterschieden in der Lebensdauer bewirkt, die eine Folge unterschiedlicher Überzugsdicke sind. Die Überzüge hatten ebenfalls nominell 152,4 µm (6 mils) Dicke. Es hat sich gezeigt, daß alle Überzüge, die Platin enthielten, etwa die doppelte Lebensdauer hatten wie Überzüge, die nur Tantal oder einzelne Oxidzusätze hatten. Ferner war Tantal plus Platin etwas besser als Platin allein, und Tantal plus Platin plus Oxid zeigte das beste Ergebnis von allen.

Um die Fähigkeit der neuen Überzugsausbildungen hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit einer Diffusion in das Substrat zu überprüfen, wurden langzeitige isothermale Versuche bei 1100 °C in Argon vorgenommen, und dann wurde die Interdiffusionszonenbreite im Querschnitt gemessen. Wir benutzten den gleichen Überzug der Probe I, dem die Additive zugesetzt waren. Fig. 8 zeigt die Ergebnisse bis zu 60 Stunden. Es hat sich gezeigt, daß die Überzüge mit einer größeren Breite der Diffusionszone Platin enthielten. Das Vorhandensein von Tantal allein oder die Kombination von Tantal- und Platinzusätzen verminderte die Diffusion dazwischen. Ein weiterer Zusatz von Oxid zu einem Platin

enthaltenden Überzug führte auch zu einer verminderten Diffusion. Der beste Überzug im Hinblick auf eine Ver- minderung der Diffusion dazwischen war, wie unsere Studien 5 ergeben haben, der Dreiwegzusatz von Platin plus Tantal plus Oxid. Die Beobachtung insgesamt zeigte, daß die Tantalzusätze und die Oxidzusätze die am meisten wirksamen Komponenten zur Verminderung der Zwischendiffusion waren.

10 Die Daten zeigen, daß Tantal, insbesondere in Kombination mit Oxid, wirksame Additive für unseren Zweck der Ver- minderung der Diffusion in das Substrat hinein darstellen. Wir wünschen, den Verlust von Al und Cr aus dem Überzug durch Diffusion in das Substrat zu begrenzen, aber wir 15 wünschen auch, schädliche Elemente aus dem Substrat daran zu hindern, in den Überzug einzutreten und die Schutz- wirkung zu beeinträchtigen. Um das Verständnis der spe- ziellen Wirkung von Tantal zu verbessern, hatten wir Überzüge mit und ohne Tantalzusätze analysiert durch die 20 Elektronenmikroprobe, nachdem die Probe einer Oxidation bis zu 400 Stunden bei 1050 °C ausgesetzt war. Die Substrate waren In-100 und Mar M-002. Es hat sich gezeigt, daß das Tantal in dem Überzug mit dem Titan reagiert, welches versuchte, von dem Substrat in den Überzug hinein zu 25 diffundieren. Die Ta-Ti-Partikel bilden sich zunächst in dem Überzug in der Nähe des Substrats und später weiter in dem Überzug, wenn die Zeit fortschreitet und das Tantal bei dieser Reaktion verbraucht wurde. Demgemäß besteht eine Wirkung des Tantals bei der Verbesserung des Oxidations- 30 widerstandes darin, das Ti aufzufangen und das Eindringen von Ti in die äußere Oxidschicht am Überzug zu reduzieren, wo es die Schutzwirkung ungünstig beeinträchtigen könnte. Diese Erkenntnis macht den Wert der Tantalzusätze zu Überzügen besonders nützlich bei Superlegierungen, die 35 Titan enthalten, beispielsweise Substraten wie IN 100, Mar-M-002, Rene' 80 und Varianten von Mar-M 200 und B-1900.

Die Überzüge, die insbesondere die Oxidzusätze enthielten,

zeigten eine verminderte Dichte bei einer typischen Wärmebehandlung (2 bis 4 Stunden bei 1080 °C bis 1100 °C). Die untere Dichte, die bei den Überzugsproben III bis VIII gemäß Tabelle 5 erzielt wurde, ließ eine Verminderung sämtlicher mechanischer Eigenschaften erwarten, verglichen mit dem, was sie bei einer höheren Dichte bieten würden, und es wurden der Oxidationswiderstand und der Korrosionswiderstand etwas vermindert. Es war nicht zu erwarten, daß die thermische Expansion und das Poisson-Verhältnis be-10 einträchtigt würden. Wenn auch die Eigenschaften immer noch bei normaler hitzebehandelter Dichte gut sind, so werden weitere Verbesserungen mit noch höherer Dichte erwartet. Freistehende Werkstücke mit dem Überzug der Probe VI (CoNiCrAlY plus Pt, Ta und Oxid) wurden hergestellt und 15 einer Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen unterworfen. Die Ergebnisse zeigten, daß eine Verbesserung in der Dichte erlangt werden kann, wenn der neu entwickelte Überzug mit einer Hitzebehandlung kombiniert wird, die für den Überzug optimiert ist. Es ist daher zu erwarten, daß die höhere 20 Dichte, die erlangt wird, die anderen Überzugseigenschaften verbessert, nämlich es ergibt sich ein höherer Widerstand gegenüber Oxidation und Sulphidation, und es wird die Lebensdauer bis zum Ausfall vergrößert, außerdem werden die Streckgrenze und die Zugfestigkeit erhöht, und es wird der 25 Widerstand der Überzüge gegenüber einem Kriechen erhöht, d. h. die Dauerfestigkeit steigt an. Es ist nicht zu erwarten, daß sich der thermische Ausdehnungskoeffizient ändert.

Die verbesserten Überzüge gemäß vorliegender Erfindung sind 30 auch nützlich als Bindeüberzüge oder Unterlagen in Überzugssystemen, die als thermische Barriere dienen. In einer thermischen Barriere befindet sich im typischen Fall ein 76,2 bis 254 µm (3 bis 10 mils) dicker Verbindungsüberzug gemäß der Probe I (Tabelle 4), dann eine 254 bis 304,8 µm 35 (10 bis 12 mils) dicke Schicht aus durch Yttrium stabilisierten Zirkonüberzug, wobei diese Lage noch dicker sein kann. Es wurde eine Schaufel mit einem Verbindungsüberzug versehen unter Benutzung des Überzugs der Probe VI, gefolgt

von einer 254 μm (10 mils) dicken Schicht aus einem Zirkoniumoxid, stabilisiert durch Yttriumoxid. Es wurde der gleiche Plasmabrenner für beide Schichten benutzt, wobei lediglich die Pulver und die Arbeitsbedingungen geändert wurden. Die thermische Barriere der überzogenen Schaufel wurde 2 Stunden lang bei 1100 °C im Vakuum einer Hitzebehandlung unterworfen, und die äußere Oberfläche des Zirkoniumoxids wurde durch ein vibrierendes Werkzeug geglättet, wobei ein Schleifmittel aus Aluminiumoxid benutzt wurde. Der Mikroaufbau der mit der thermischen Barriere überzogenen Schaufel zeigte eine gut verbundene Unterschicht und eine Oxidschicht, die benötigt wird für einen erfolgreichen Barrierenüberzug.

Beispielsweise würde ein nachträglicher Überzug von Aluminium oder Chrom durch das Packzementierungsverfahren über dem erfundungsgemäßen Überzug wenigstens zum Teil zu einer Diffusion von Aluminium oder Chrom in den Überzug führen. Ein weiteres Beispiel besteht darin, einen erfundungsgemäßen Überzug mit einer oberen Schicht aus Zirkoniumoxid zu bedecken, um einen guten thermischen Duplexbarrierenüberzug zu schaffen.

Patentansprüche:

5

1. Überzugszusammensetzung, bestehend aus einer Legierung von $RCrAlR'R''$, wobei R wenigstens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Eisen, Kobalt und Nickel besteht, und R ist in einem Anteil zwischen 19 und 83 Gew.-% der Legierung vorhanden; der Chromgehalt liegt zwischen 10 und 50 Gew.-% der Legierung; der Aluminiumgehalt liegt zwischen 4 und 14 Gew.-% der Legierung; R' ist wenigstens ein Element, welches aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Yttrium und Hafnium besteht, und der Gewichtsanteil liegt zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der Legierung, und R'' wird von wenigstens zwei Elementen gebildet, die aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Tantal, Platin und Rhenium besteht, wobei die Legierung fakultativ mit einer Oxiddispersion vermischt wird, die aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus Aluminiumoxid, Thoriumoxid, Yttriumoxid und Oxiden Seltener Erden sowie Hafniumoxid und Zirkoniumoxid besteht.

2. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 1, bei welcher R Kobalt, Nickel oder Kobalt und Nickel ist und wobei R' Yttrium ist.

3. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 2, bei welcher R'' Tantal ist.

30

4. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 2, bei welcher R'' Platin ist.

5. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 4, bei welcher die Oxiddispersion zwischen 5 und 20 Vol.-% der Überzugszusammensetzung beträgt.

6. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 1, bei welcher R' Yttrium ist.

7. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 1, bei 5 welcher die Legierung aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus NiCrAlYPtTa, NiCoCrAlYPtTa und CoCrAlYPtTa besteht.

8. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 7, bei 10 welcher die Legierung NiCoCrAlYPtTa ist und die Oxid-dispersion aus Aluminiumoxid besteht.

9. Mit einem Überzug versehenes Substrat, welches eine Überzugszusammensetzung gemäß Anspruch 1 aufweist, die als Schicht abgelagert ist.

15

10. Mit einem Überzug versehenes Substrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ausgewählt ist aus 20 der Gruppe, die Superlegierungen auf Nickelbasis, Super-legierungen auf Nickelbasis die Titan enthalten, Super-legierungen auf Kobaltbasis und Superlegierungen auf Kobaltbasis, die Titan enthalten, enthält.

11. Mit einem Überzug versehenes Substrat nach 25 Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat von einer Laufschaufel oder einer Leitschaufel eines Gasturbinentriebwerks gebildet ist.

30 12. Mit einem Überzug versehenes Substrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus einer Super-legierung auf Nickelbasis besteht und R' aus mehr als 50 Gew.-% Kobalt besteht, basierend auf dem Gewicht der 35 Legierung.

13. Mit einem Überzug versehenes Substrat nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Superlegierung auf Kobaltbasis ist, wobei R mehr als 50 Gew.-% Kobalt aufweist, basierend auf dem Gewicht der Legierung.

5 14. Mit einem Überzug versehenes Substrat nach Anspruch 9, welches eine Deckschicht aus Zirkoniumoxid aufweist, die auf der Überzugszusammensetzungsschicht abgelagert ist, wodurch eine Duplexschicht auf dem Substrat gebildet wird.

10

15. Mit einem Überzug versehenes Substrat nach Anspruch 9, welches eine Deckschicht aus Aluminium, Chrom oder einer Mischung hiervon besitzt, die auf der Überzugszusammensetzungsschicht abgelagert ist, wobei wenig-
15 stens ein Teil des Aluminiums oder des Chroms in die Überzugszusammensetzungsschicht hineindiffundiert ist.

16. Überzugszusammensetzung nach Anspruch 1, bei welcher R einen Gewichtsanteil von 19 bis 83 % der Legie-
20 rung aufweist; Cr zwischen 10 und 50 Gew.-% der Legierung aufweist; Al zwischen 4 und 14 Gew.-% der Legierung liegt; R' zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der Legierung aufweist; und R'' zwischen 3 und 14 Gew.-% der Legierung ausmacht.

Fig.1.

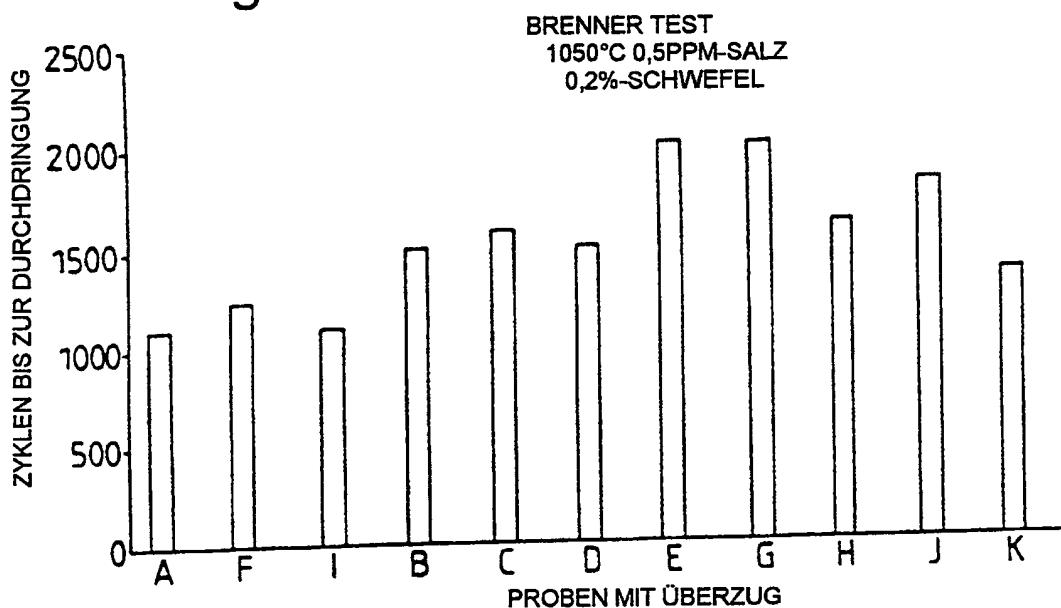


Fig.2.

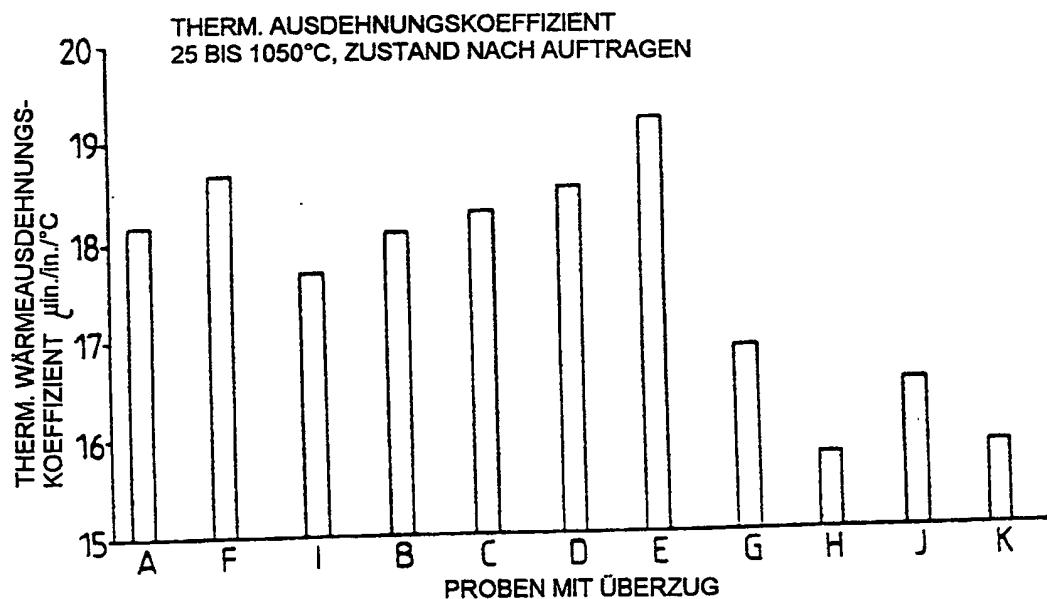


Fig.3.

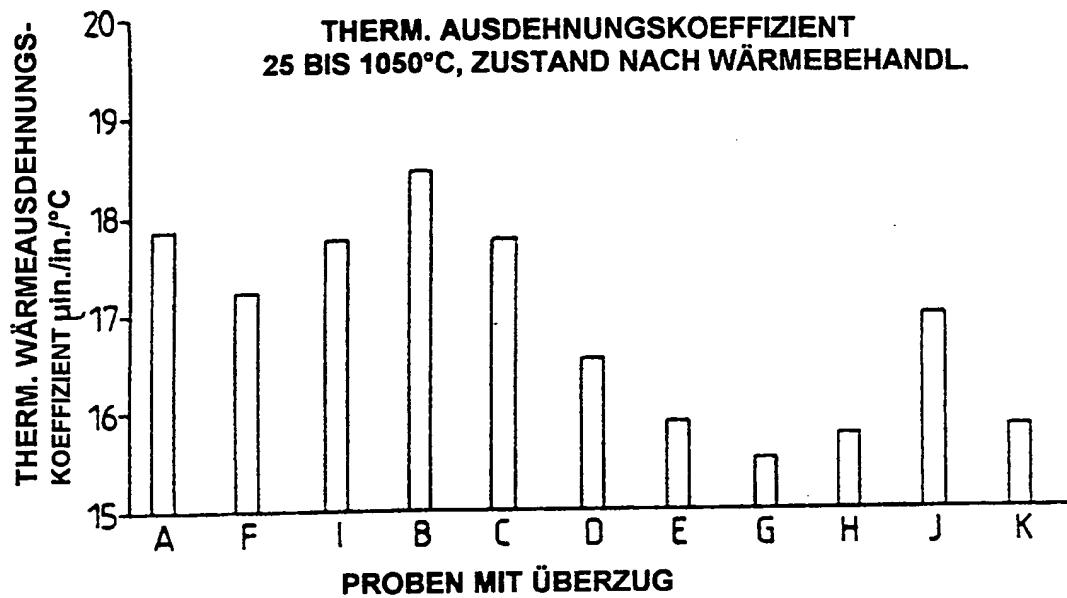


Fig.4.

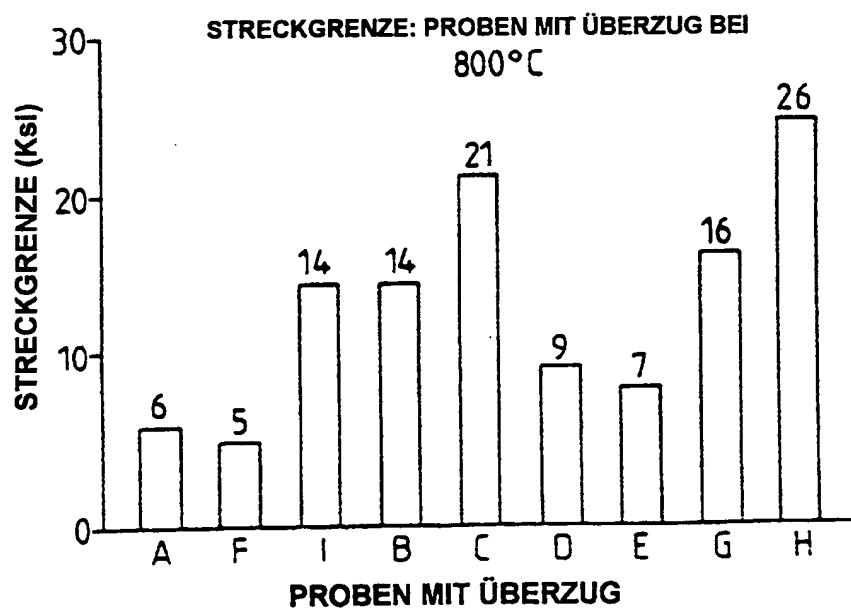


Fig.5.

STRECKGRENZE: PROBEN MIT ÜBERZUG BEI
1000 °C

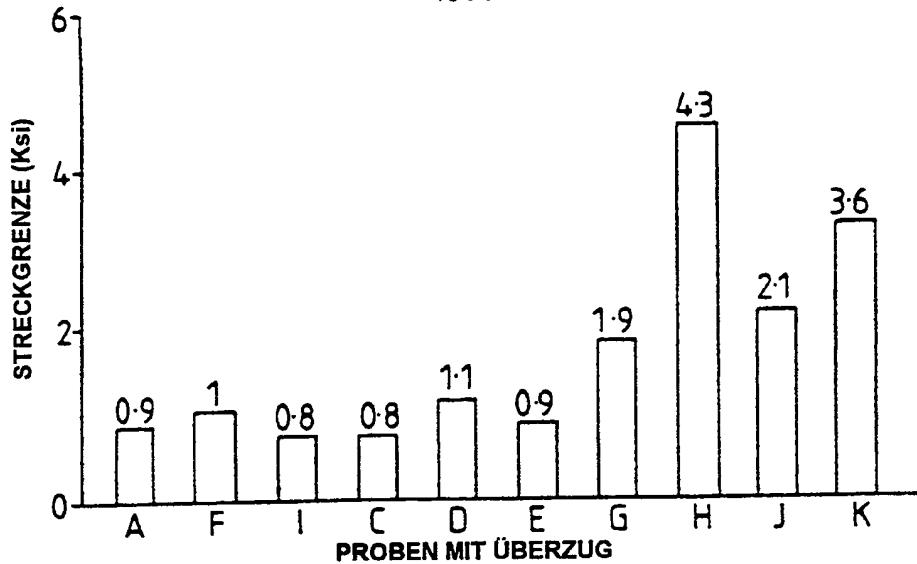


Fig.6.

BRENNERTEST
1100°C 0,5PPM-SALZ 0,2% SCHWEFEL

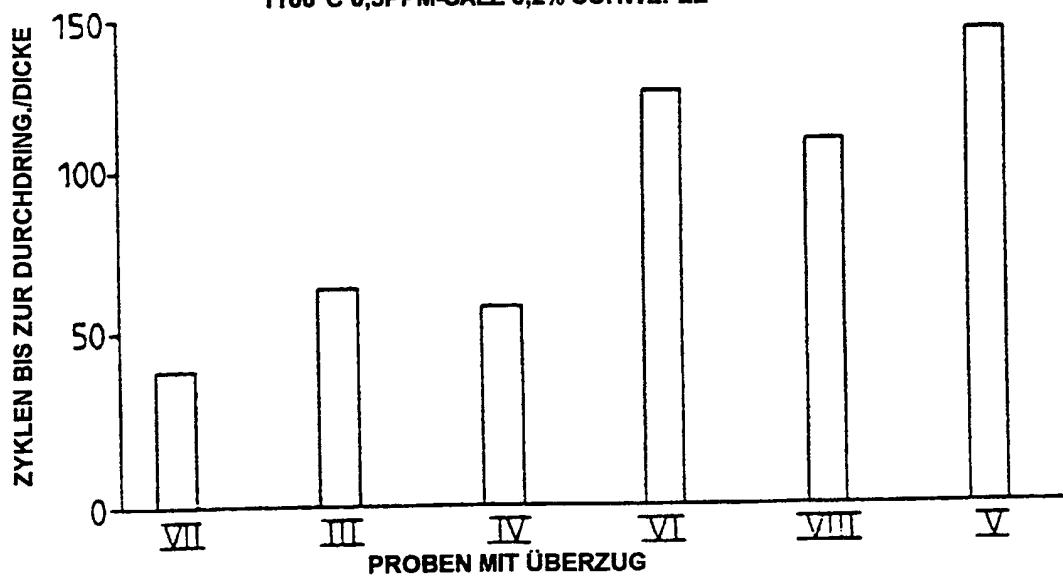


Fig.7.

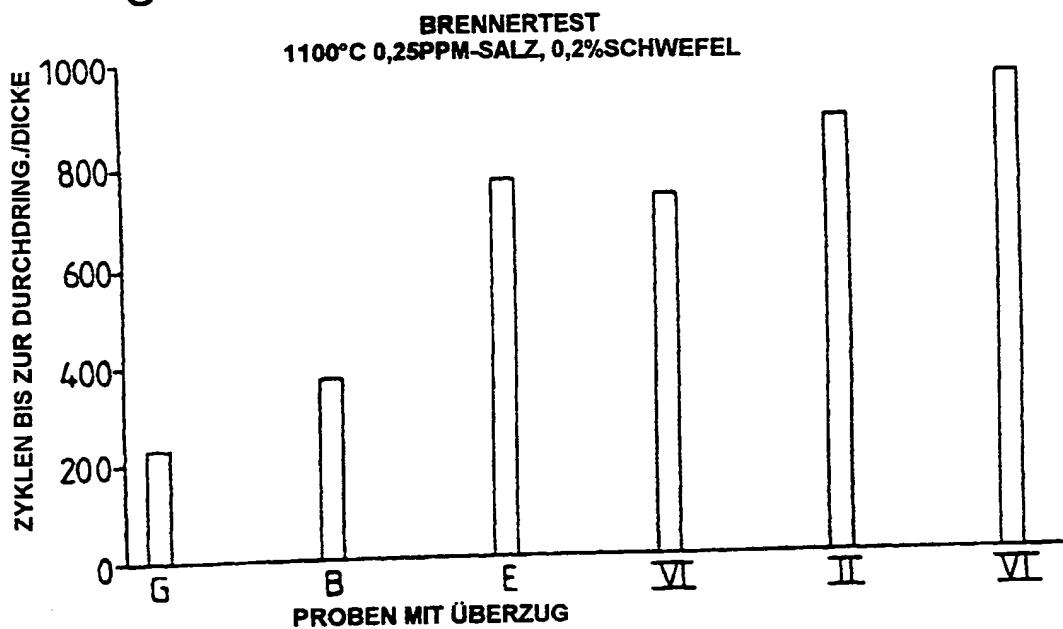
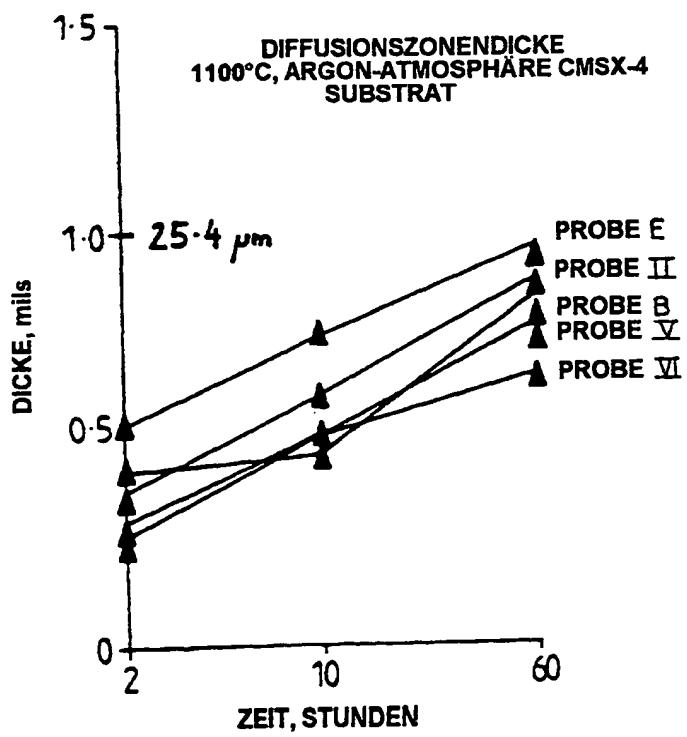


Fig.8.



THIS PAGE BLANK (USPTO)